

#3

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-060649

(43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl.

C23C 16/42  
H01L 21/316

(21)Application number : 08-221411

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 22.08.1996

(72)Inventor : KAWASAKI KEIJI  
YANO KOTARO

### (54) FORMATION OF SILICA COATING FILM

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form a good-quality silica coating film high in electrical insulating property and excellent in peeling resistance by the CVD at a relatively low temp. by using a gaseous mixture with tetraisocyanate silane and trialkylamine as the essential components.

**SOLUTION:** A gaseous mixture with tetraisocyanate silane and trialkylamine as the essential components and added, as required, with an inert gas is used to form a silica coating film on a substrate by CVD. The CVD is conducted at 80-250° C, preferably at 150-200° C, under normal pressure or reduced pressure, preferably at >50Torr. Trimethylamine or triethylamine is preferably used as the trialkylamine. The gaseous mixture should contain 0.005-0.5mol of tetraisocyanate silane per mol of trialkylamine, and the high-purity materials have to be used. A good-quality silica coating film free of silanol, etc., is formed on the substrate in this way without calcination.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-60649

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/42			C 2 3 C 16/42	
H 0 1 L 21/316			H 0 1 L 21/316	X

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-221411

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月22日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 川崎 計二

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和

電工株式会社化学品研究所内

(72) 発明者 矢野 幸太郎

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和

電工株式会社化学品研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 シリカ系被膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 良質なシリカ系被膜を得るには、400～450℃程度の加熱による焼成が必須であり、耐熱性のない基材へのシリカ系被膜への形成は困難である。

【解決手段】 テトラインシアネートシランとトリアルキルアミンの混合ガスを用いることにより、従来法より低温条件のCVD法にてシラノール等の含有の極めて少ない良質なシリカ系被膜を形成できることを見出した。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトライソシアネートシラン及びトリアルキルアミンを必須成分とする混合ガスを用い、CVD法により基材上にシリカ系被膜を形成させることを特徴とするシリカ系被膜の形成方法。

【請求項2】 CVD法の加熱温度が80～250℃であることを特徴とする、請求項1に記載のシリカ系被膜の形成方法。

【請求項3】 トリアルキルアミンが、トリメチルアミン、トリエチルアミンであることを特徴とする、請求項1又は2に記載のシリカ系被膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリカ系被膜を形成する方法に関する。さらに詳しくは、従来のCVD法より低温で、焼成することなく、電気絶縁率が高く、耐剥離性に優れた、良質なシリカ系被膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】基材表面へのシリカ系被膜の形成は、電気絶縁性の付与、水分、酸素あるいは各種物質による侵食の防止、基材表面の傷防止等を目的として、種々の分野で用いられている。

【0003】シリカ系被膜には、上記の目的を達成する膜物性と同時に耐剥離性、耐クラック性等を有することも望まれている。これらの被膜の物性は、被膜中に残存するシラノール基の量の影響を受けることが知られており、シラノール基を低減するために、400～450℃程度に加熱、焼成することが必須である。

【0004】シリカ系被膜形成には、各種の手法が提案されており、化学気相析出法（以下、CVD法）、物理気相析出法（以下、PVD法）等の気相法やゾルゲル液塗布法等の液相法が実用されている。

【0005】ここでいうCVD法とは、加熱した基材の面上に材料の蒸気を送り分解反応等により、所定の物質を基材の面上に析出させる被膜の形成法であり、シリカ系被膜の形成に限らず、各種分野で用いられている。詳しくは「セラミックコーティング技術」（（株）総合技術センター 41～43項 友野理平監修 昭和61年7月1日発行）に記載がある。

【0006】また該「セラミックコーティング技術」224頁にて従来低温で、緻密かつ良質なシリカ系被膜を得るには、シランを用いるCVD法が最も好ましいとされている。しかし、このシランを用いるCVD法でも、絶縁膜用のシリカ系被膜を形成するには、400～450℃程度の高温での焼成が必要とされている。

【0007】一方、シランには火災、爆発などの危険性があるので、シラン以外の材料を用い、CVD法でシリカ系被膜を形成する方法も提案されている。例えば、テトライソシアネートシランを煙霧質化し用いる方法（特

開昭64-17873、特開平2-192436）、テトライソシアネートシランを気化して用いる方法（特開平2-22106、特開平2-175630、特開平4-37632）、テトライソシアネートシランと水分との混合ガス系を用いるCVD法（1994年春応用物理学会発表、1996年春応用物理学会発表等）等が知られている。しかし、いずれの方法においても形成した被膜には、シラノールの残存があり、その低減には、改めて400～450℃程度の高温での焼成が必要であるとされている。

【0008】また、前記の「セラミックコーティング技術」226頁によれば、プラズマを利用したCVD法（以下、プラズマCVD法）も検討されており、この方法では300℃以下の温度でシリカ系被膜を形成し得ることが示されている。しかし、このプラズマCVD法では、プラズマ発生のための高価な装置が必要であること、プラズマによる基材の損傷の懸念があること、あるいは形成した被膜の特性に課題があること等の問題点がある。

【0009】一方、PVD法としては、材料を高温加熱し蒸発させ基材の面上に析出させる蒸着法（「薄膜の作製・評価とその応用技術ハンドブック」（株）フジ・テクノシステム 権田俊一監修 昭和61年2月1日発行、248～252頁）、プラズマを用い材料を基材の面上に析出させるスパッタリング法（「薄膜の作製・評価とその応用技術ハンドブック」（株）フジ・テクノシステム 権田俊一監修昭和61年2月1日発行、267～276頁）等が示されているが、シリカ系被膜では被膜の特性、耐クラック性等に課題があることが知られている。

【0010】さらに液相法としては、アルコキシシランを用いるゾルゲル液の塗布法が広く用いられているが、該方法では、塗布後、乾燥し、かつ400～450℃程度の高温での焼成が必須となっている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来のシリカ系被膜の形成方法においては、電気抵抗率が高く、耐剥離性に優れた良質なシリカ系被膜を得るには、残存するシラノール基を低減するために、400～450℃程度の加熱による焼成が必須である。このため、該温度での耐熱性のない基材へのシリカ系被膜への形成は困難であるという問題点があった。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、テトライソシアネートシランとトリアルキルアミンの混合ガスを用いることにより、従来法より低温条件のCVD法にてシラノール等の含有の極めて少ない良質なシリカ系被膜を形成できることを見出し、本発明を完成した。

【0013】すなわち、本発明によればテトライソシア

ネートシランとトリアルキルアミンの混合ガスを用い、80~250℃、好ましくは150~200℃の温度範囲で加熱するCVD法により、その後焼成することなく基材の表面上に電気抵抗率が高く耐剥離性に優れた良質なシリカ系被膜を形成することが可能である。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のCVD法は、常圧あるいは減圧下で行うことができる。圧力は特に限定されるものではないが、被膜形成速度を勘案すると50 Torr以上の圧力が実用的である。

【0015】被膜形成用ガスに用いる混合ガスは、テトライソシアネートシラン及びトリアルキルアミンが必須成分である。テトライソシアネートシランは、市販の物で良く、特に制限はないが、塩素等の合成残留物がなく、重縮合物も含まない高純度品が好ましい。

【0016】また、使用するトリアルキルアミンとしては特に限定されないが、蒸気圧等を勘案するとトリメチルアミン、トリエチルアミンが実用的である。さらに、被膜形成用ガスには、必要に応じて不活性ガスを加えることも可能である。不活性ガスは、テトライソシアネートシラン及びトリアルキルアミン、並びに基材に対して不活性のものであれば特に限定されず、汎用の窒素、アルゴン、ヘリウム等を用いることができる。

【0017】テトライソシアネートシラン、トリアルキルアミンの混合モル比は特に限定されないが、トリアルキルアミン過剰の条件が好ましく、トリアルキルアミン1モルに対してテトライソシアネートシラン0.005~0.5モルの範囲が特に好ましい。

【0018】被膜形成時の温度は80~250℃、好ましくは150~200℃が良い。該範囲外では、被膜形成速度が著しく遅くなる。形成されるシリカ系被膜は150~200℃で形成したものが電気抵抗率が大きく、含有するシラノール等も極めて少なく良質である。一方、80~150℃の温度領域で形成の被膜には若干のイソシアネート基が残存する。イソシアネート基が残存した被膜は、フッ化水素等でフッ素化処理すると、残存したイソシアネート基が容易にフッ素化し、フッ素を含有するシリカ系被膜とすることもできる。

【0019】基材には、シリコンウェハー等のシリコン材、ガラス等のセラミックス材、金属材、あるいは耐熱性樹脂材等を用いることができる。また各種の積層を形成した半導体基板等へも適用できる。

【0020】CVD用装置は、加熱ができ、真空排気等にて雰囲気ガスを置換できる容器を用い、原理的には前記の「セラミックコーティング技術」225頁あるいは226頁に記載の方式であればよい。

【0021】被膜の形成手順は、慣用のCVD法の方法に従えばよい。次にその一例を示す。CVD装置の容器内に基材を装着し、次いで容器内の空気を真空排気した後、所定の不活性ガスを導入する。次に外熱又は基材加熱により基材を所定温度まで昇温した後、所定の材料ガ

スを送給し、シリカ被膜を形成する。

【0022】

【実施例】以下、実施例により、本発明を更に詳細に説明する。

(実施例1) 常圧条件の外熱式CVD装置内にシリコンウェハー製基板を配置し、真空排気後窒素ガスを200 cm<sup>3</sup>/minの流量で送給し、200℃に加熱した。次に松本製薬工業(株)製テトライソシアネートシラン液に窒素ガスを通気し作成したテトライソシアネートシラン蒸気含有の窒素ガス及び住友精化(株)製トリメチルアミンガスを各々30 cm<sup>3</sup>/minの流量でCVD装置に送給し、1時間CVDを行い、基板上に厚さ30 nmのシリカ系被膜を形成した。

【0023】形成したシリカ系被膜を日本分光(株)製FTIR-8000にて測定し、1070 cm<sup>-1</sup>付近にSi-O結合による強い吸収を確認し、940 cm<sup>-1</sup>、3660 cm<sup>-1</sup>付近のSi-OH結合、2300 cm<sup>-1</sup>付近のイソシアネート基、3500 cm<sup>-1</sup>付近のH<sub>2</sub>Oに起因する吸収が検出限度以下であることを確認した。

【0024】(実施例2) 加熱温度を120℃としたこと以外は実施例1と同様にCVDを行い、シリコン基板上にシリカ系被膜を形成した。形成したシリカ被膜をFTIRにて測定したところ、Si-O結合により強い吸収と共にイソシアネート基に起因する僅少の吸収を確認した。

【0025】(実施例3) 基材をステンレス製(SUS-316)としたこと以外は、実施例1と同様にCVDを行い、基板上にシリカ系被膜を形成した。形成した被膜の厚さは25 nmであった。形成した被膜にアルミニウム製の電極をとりつけ、KEITHLEY社製PROGRAMMABLE ELECTROMETERを用い電気抵抗率を測定したところ4×10<sup>-14</sup> Ω・cmであった。

【0026】(実施例4) 基材をガラス(コーニング社製ホウケイ酸ガラス)としたこと以外は、実施例1と同様にCVDを行い、基板上にシリカ系被膜を形成した。形成した被膜の厚さは27 nmであった。

【0027】(比較例1) 実施例1の装置にシリコンウェハー製基板を配置し、真空排気後窒素ガスを200 cm<sup>3</sup>/minの流量で送給し、150℃に加熱した。次に松本製薬工業(株)製テトライソシアネートシラン液に窒素ガスを通気し作成したテトライソシアネートシラン蒸気含有の窒素ガスを200 cm<sup>3</sup>/minの流量で送給し、1時間CVDを行ったところ、シリカ系被膜は形成されなかった。

【0028】(比較例2) 窒素ガスの代りに、水に窒素ガスを通気し作成した水蒸気含有の窒素ガスを用いること以外は比較例1と同様にCVDを行ったところ、シリカ系被膜は形成されなかった。

【0029】

【発明の効果】本発明により、従来法より低温の条件のCVD法にて、電気抵抗率が高く、耐剥離性に優れた良質なシリカ系被膜を形成することができる。また、被膜

形成後、フッ素化処理により、容易にフッ素を含有するシリカ系被膜を形成することができる。